

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **07-080315**(43)Date of publication of application : **28.03.1995**

---

(51)Int.Cl. **B01J 29/068**  
**B01D 53/86**  
**B01D 53/94**  
**B01J 27/053**  
**B01J 38/00**

---

(21)Application number : **05-228382**(71)Applicant : **mitsubishi heavy ind ltd**(22)Date of filing : **14.09.1993**(72)Inventor : **NOJIMA SHIGERU**  
**IIDA KOZO**  
**KOBAYASHI TAKAFURU**  
**SERIZAWA AKIRA**

---

**(54) DENITRATION CATALYST AND TREATMENT OF EXHAUST GAS****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To purify exhaust gas from a lean burning engine and a diesel engine by carrying iridium as an active metal on one or more kinds of specified carriers.

**CONSTITUTION:** Iridium as an active metal is carried on one or more kinds of carriers selected from among  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.BaO, 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y type zeolite, X type zeolite, A type zeolite, ZSM-5 type zeolite, mordenite and sillimanite to obtain the objective denitration catalyst capable of purifying exhaust gas contg. hydrocarbon even under high concn. of oxygen. By contact with this catalyst, NO<sub>x</sub> in exhaust gas can be removed.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3129366

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed description]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the technique of processing exhaust gas according to the catalyst and this catalyst which purify the exhaust gas containing nitrogen oxide (it abbreviates to NOx hereafter), a carbon monoxide (CO), and a hydrocarbon (it abbreviates to HC hereafter).

[0002]

[Prior art] HC in exhaust gas and CO are used in the offgas treatment of an automobile, and they are Pt, and Rh/aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. Although purifying using the catalyst of a system is common, NOx is purified only in the very narrow domain near theoretical air fuel ratio. The lean burn engine which a demand of the reduction in the mpg of an automobile burns strongly in a rise of the latest global environment problems above theoretical air fuel ratio attracts attention as key technology. The catalyst which can purify NOx in a \*\*\*\*\* field is \*\*\*\*\* about a problem at the point of endurance, although the crystalline silicate catalyst which carried out the ion exchange of the copper which does not result in utilization until now but was developed in recent years attracts attention as a promising catalyst.

[0003]

[Object of the Invention] In usual lean burn engine exhaust gas, exhaust gas temperature may cover the high domain near 300-700 degree C, and may reach the elevated temperature near 750 degree C in an instant. In this temperature region, base-metal system catalysts, such as nickel, Cu, and Co, have a problem in endurance, and, usually it is limited to the noble metal catalyst of Pt and Rh system catalyst. this invention tends to offer the exhaust gas depuration technique which uses the denitrification catalyst and this catalyst which can fully remove the detrimental component in exhaust gas, especially NOx also in a \*\*\*\*\* barn field or a strike \*\*\*\*\* field in view of the above-mentioned technical level.

[0004]

[The means for solving a technical problem] this invention (1) gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, theta-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 6aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, BaO, and 11aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, The denitrification catalyst characterized by coming to \*\*\*\* iridium to at least one or more sorts of support chosen out of the group which consists of Y type zeolite, an X type zeolite, A type zeolite, a ZSM-5 type zeolite, a mordenite, and Silicalite as an active metal.  
(2) an active metal -- \*\*\*\*\* -- iridium -- others -- titanium -- a zirconium -- chromium -- manganese -- iron -- cobalt -- zinc -- aluminum -- tin -- nickel -- copper -- calcium -- magnesium -- a lanthanum -- strontium -- and -- barium -- becoming -- a group -- \*\*\*\* -- choosing -- having had -- at least -- one -- a sort -- more than -- a metal -- \*\*\*\*ing -- becoming -- things -- the characteristic feature -- \*\* -- carrying out -- the above -- (-- one --) -- a publication -- a denitrification -- a catalyst  
(3) The art of the exhaust gas characterized by contacting the exhaust gas containing nitrogen oxide for a denitrification catalyst the above (1) or given in (2) under presence of a hydrocarbon. It comes out.

[0005] gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> whose support in the above-mentioned denitrification catalyst is an independent oxide, theta-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and MgO, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> which is a multiple oxide, ZrO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 6aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and BaO, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> which are 11aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and solid-state super-strong acid, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> {-- these solid-state super-strong acid -- Zr(OH)<sub>4</sub> -- Zr(OH)<sub>4</sub> and Ti(OH)<sub>4</sub>, and Zr(OH)<sub>4</sub> and aluminum(OH) -- three H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> of 1N It is immersed at a room temperature for about 1 hour. It can divide roughly into} obtained and Y type zeolite, an X type zeolite, A type zeolite, a ZSM-5 type zeolite, a mordenite, and Silicalite (what consists of one sort of the zeolite with pen \*\*\*\*\* type structure only by Si and O) by filtering, drying and calcinating.

[0006] In the catalyst which \*\*\*\*ed the iridium of this invention, as the \*\*\*\* technique of iridium, the various above-mentioned support is immersed in the aqueous solutions, such as an iridium chloride, and the method of \*\*\*\*ing by the ion-exchange method, the impregnating method, etc. is raised. The same technique is possible for other metals furthermore \*\*\*\*ed with iridium.

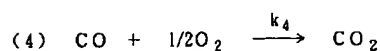
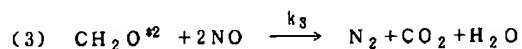
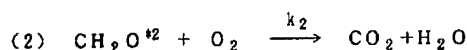
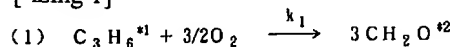
[0007] In addition, although activity fully discovers the iridium metal which \*\*\*\*s more than at 0.002wt%, activity acts [ more than 0.02wt% / especially ] as Takagami. Furthermore, as for other metals which \*\*\*\*\* with iridium, i.e., titanium, a zirconium, chromium, manganese, iron, cobalt, zinc, aluminum, tin, nickel, copper, calcium, magnesium, a lanthanum, strontium, and barium, an effect fully accepts more than at 0.001wt%. In addition, in order to \*\*\*\* one or more sorts of these metals, the method of \*\*\*\*ing by the \*\*\*\*\* method is raised to the chloride of these metals, or the aqueous solution of a nitrate.

[0008]

[Operation] Usually, the depuration reaction formula which purifies the exhaust gas containing NO<sub>x</sub>, CO, and HC using the catalyst which \*\*\*\*ed iridium is as follows.

[0009]

[-izing 1]



\*1) It is C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> as an example of a hydrocarbon (HC). It was shown as representation.

\*2) CH<sub>2</sub>O was shown as representation as an example of an oxygenated hydrocarbon.

In the above-mentioned reaction formula, in an activation of HC, and (2), combustion of HC and (3) mean the denitrification reaction, and (4) means [ (1) ] combustion of CO.

[0010] Moreover, even if it carries out addition coexistence of at least one or more sorts of metals from the group which becomes iridium from titanium, a zirconium, chromium, manganese, iron, cobalt, zinc, aluminum, tin, nickel, copper, calcium, magnesium, a lanthanum, strontium, and barium, it has high denitrification activity in a 250-600-degree C extensive temperature field. The above-mentioned catalyst is the above k<sub>1</sub> and k<sub>2</sub> and k<sub>3</sub>, even if it is exposed to elevated-temperature \*\*\*\*\* or the rich ambient atmosphere 700 degrees C or more for a long time. And k<sub>4</sub> It has found out that a velocity constant is a catalyst which hardly changes but has endurance.

[0011]

[Example]

(Example) The catalyst which purifies the exhaust gas containing nitrogen oxide under presence of a hydrocarbon was adjusted as follows.

(Catalyst No.1) Ir [ after \*\*\*\*ing and carrying out a nitrogen purge for 500 degree-Cx 6 hours so that the iridium-chloride (IrCl<sub>4</sub>) aqueous solution can be \*\*\*\*\*ed one time with iridium among the gamma-alumina 100 section ]/gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> The powder catalyst was prepared. The slurry for wash coats was prepared by carrying out trituration mixture of the aluminum-nitrate aqueous-solution 14 section of marketing for this catalyst with a ball mill with water and a nitric acid.

Cross-section 1m<sup>2</sup> The integrity support of the 1l. cordierite which has hit about 400 passage was immersed into the above-mentioned slurry. Then, the superfluous liquid in the cell of integrity support is away blown by the compressed air, this integrity support is dried, the water of disengagement is removed, and it calcinates at 700 degrees C for 5 hours, and is 50-micrometer Ir/gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> on integrity support. The coat was carried out. This catalyst No.1 is Ir/gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> / cordierite.

[0012] (Catalyst No.2-22) gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> of catalyst No.1 Instead theta-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SO<sub>4</sub> / 4 / ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, [ ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub> ] SO<sub>4</sub> / ZrO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 6aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, BaO, After using 1l aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Y type zeolite, an X type zeolite, A type zeolite, a ZSM-5 type zeolite, a mordenite, and Silicalite for support and making an iridium catalyst The slurry was made like catalyst No.1, by the wash coat method, the coat was carried out to cordierite support by the same technique as catalyst No.1, and the honeycomb catalyst of No.2-22 was obtained.

[0013] (Catalyst No.23-No.38) gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> of catalyst No.1 As an active metal which \*\*\*\*s With an iridium chloride, further A titanium chloride, a zirconium oxychloride, a chromium nitrate, A manganese chloride, a ferric chloride, a cobalt chloride, a zinc chloride, an aluminum chloride, Tin chloride, a nickel chloride, a cupric chloride, a calcium chloride, a magnesium chloride, Each aqueous solution of a lanthanum chloride, a strontium chloride, and barium chloride was impregnated so that 1% each could be \*\*\*\*\*ed with a metal to the gamma-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 100 section, and honeycomb catalysts 23-38 were obtained by the same technique as a catalyst 1.

[0014] (Example 1 of an experiment) The activity evaluation examination of catalyst No.1-No.38 prepared by the above-mentioned technique was carried out. catalyst inlet exhaust gas temperature -- 350 or 450 degrees C -- carrying out -- the following gas composition and GHSV: -- 60,000 -- activity evaluation was carried out on condition that h-1 The rate of a denitrification is shown in table A.

(Reactant gas composition)

NO 10%H<sub>2</sub>O : It 10%O<sub>2</sub> : Became [ 8%N<sub>2</sub> : ] clear that NO<sub>x</sub> can be efficiently purified under hyperoxia concentration by using the catalyst which \*\*\*\*ed iridium as shown in the \*\* table 1. : 400ppmC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 1500ppmCO : 1000ppmCO<sub>2</sub> :

[0015] (Example 2 of an experiment) The forced life test was carried out for honeycomb catalysts 1-38 in the rich ambient atmosphere (reducing atmosphere). A forced life test is as follows.

O (Gas composition)

H<sub>2</sub> : 5%, H<sub>2</sub>O:10%, \*\*:N<sub>2</sub>GHSV:5000h-1, temperature:750 degree C, gas supply time:6 hour catalyst

configuration: 15mmx15mmx60mm (144 cells)

In the activity evaluation conditions of the example 1 of an experiment, the activity evaluation examination was carried out for the catalysts 1-38 processed on the above-mentioned forcible degradation conditions. The rate of a denitrification of the catalyst after the forced life test in the reaction temperature of 350 or 450 degrees C is combined with table A, and is shown. It checked that this invention catalysts 1-38 maintained the activity of a catalyst highly also in elevated-temperature reducing atmosphere as shown in table A.

[0016]

[Table 1]

表 A

ハニカム 触媒番号	触 媒 組 成 ( ) 内は活性金属担持量 : wt %	NO <sub>x</sub> 転化率 (%)		NO <sub>x</sub> 転化率 (%)	
		(初 期)		(強制劣化後)	
		350℃	450℃	350℃	450℃
1	Ir(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	36	60	34
2	Ir(1)/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	38	61	34
3	Ir(1)/SiO <sub>2</sub>	58	39	60	33
4	Ir(1)/TiO <sub>2</sub>	60	36	58	35
5	Ir(1)/ZrO <sub>2</sub>	61	41	58	33
6	Ir(1)/MgO	57	38	56	34
7	Ir(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · ZrO <sub>2</sub>	56	36	55	35
8	Ir(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub>	57	38	56	33
9	Ir(1)/TiO <sub>2</sub> · ZrO <sub>2</sub>	58	36	57	37
10	Ir(1)/SiO <sub>2</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	38	56	33
11	Ir(1)/SiO <sub>2</sub> · TiO <sub>2</sub>	60	37	59	33
12	Ir(1)/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	61	39	60	32
13	Ir(1)/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> · TiO <sub>2</sub>	59	40	58	32
14	Ir(1)/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	40	56	33
15	Ir(1)/6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · BaO	57	40	56	34
16	Ir(1)/11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	39	55	36
17	Ir(1)/Y型ゼオライト	56	37	55	32
18	Ir(1)/X型ゼオライト	55	38	54	36
19	Ir(1)/A型ゼオライト	60	37	58	37
20	Ir(1)/ZSM-5型ゼオライト	61	40	60	38
21	Ir(1)/モルデナイト	60	38	58	35

[0017]

[Table 2]

表 A (続き)

ハニカム 触媒番号	触 媒 組 成 ( ) 内は活性金属担持量 : wt %	NO <sub>x</sub> 転化率 (%) (初 期)		NO <sub>x</sub> 転化率 (%) (強制劣化後)	
		350℃	450℃	350℃	450℃
22	Ir(1)/シリカライト	58	36	56	34
23	Ir(1)・Ti(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	38	58	36
24	Ir(1)・Zr(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	36	58	38
25	Ir(1)・Cr(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	37	60	36
26	Ir(1)・Mn(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	34	58	32
27	Ir(1)・Fe(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	35	56	32
28	Ir(1)・Co(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	37	55	31
29	Ir(1)・Zn(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	37	56	34
30	Ir(1)・Al(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	31	55	31
31	Ir(1)・Sn(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57	36	55	31
32	Ir(1)・Ni(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	36	58	33
33	Ir(1)・Cu(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	30	58	30
34	Ir(1)・Ca(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	31	56	32
35	Ir(1)・Mg(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	34	54	33
36	Ir(1)・La(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54	36	52	35
37	Ir(1)・Sr(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	38	56	33
38	Ir(1)・Ba(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	33	55	33

[0018]

[Effect of the invention] The denitrification catalyst which purifies the exhaust gas which contains a hydrocarbon under hyperoxia concentration according to this invention is offered, and, as a result, it is enabled to remove the nitrogen oxide in exhaust gas by making this catalyst contact, and is enabled to purify the exhaust gas of a lean burn engine and a diesel power plant.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-80315

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/068	Z A B A	9343-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 2 B	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-228382

(22)出願日 平成5年(1993)9月14日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 野島 繁

広島県広島市西区福音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区福音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 小林 敬古

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社本社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脱硝触媒及び排気ガスの処理方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素を含有する排気ガスを浄化する触媒及び同排気ガスの浄化方法を提供する。

【構成】  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ 、 $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、A型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト及びシリカライトよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の担体に、活性金属としてイリジウムを担持してなる脱硝触媒。並びに窒素酸化物を含有する排気ガスを炭化水素の存在下で、上記の脱硝触媒に接触させる排気ガスの処理方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ 、 $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、A型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト及びシリカライトよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の担体に、活性

金属としてイリジウムを担持してなることを特徴とする脱硝触媒。

【請求項2】 活性金属としてのイリジウムのほかにチタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、アルミニウム、スズ、ニッケル、銅、カルシウム、マグネシウム、ランタン、ストロンチウム及びバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属を担持してなることを特徴とする請求項1記載の脱硝触媒。

【請求項3】 窒素酸化物を含有する排気ガスを炭化水素の存在下で、請求項1又は請求項2記載の脱硝触媒に接触させることを特徴とする排気ガスの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒素酸化物（以下、 $\text{NO}_x$ と略す）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）、炭化水素（以下、 $\text{HC}$ と略す）を含有する排気ガスを浄化する触媒及び該触媒によって排気ガスを処理する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車の排ガス処理においては、排ガス中の $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ を利用して、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の触媒を用いて浄化するのが一般的であるが、理論空燃比付近の極めて狭い範囲でしか $\text{NO}_x$ は浄化されない。最近の地球環境問題の高まりの中で自動車の低燃費化の要求が強く理論空燃比以上で燃焼させるリーンバーンエンジンがキーテクノロジーとして注目されている。リーン領域で $\text{NO}_x$ を浄化できる触媒はこれまで実用化には到っておらず、近年開発された銅をイオン交換した結晶性シリケート触媒が有望な触媒として注目されているが、耐久性の点で問題をかゝえている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】通常のリーンバーンエンジン排ガスでは排ガス温度が $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 付近の高範囲にわたり、また瞬時に $750^\circ\text{C}$ 付近の高温に達することもある。この温度域では $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 等の卑金属系触媒は耐久性に問題を有し、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 系触媒の貴金属触媒に限定されるのが通常である。本発明は上記技術水準に鑑み、リーンバーン領域でもストイキオ領域でも十分に排ガス中の有害成分、特に $\text{NO}_x$ を除

2

去しうる脱硝触媒及び同触媒を使用しての排ガス浄化方法を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は

(1)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ 、 $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、A型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト及びシリカライトよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の担体に、活性金属としてイリジウムを担持してなることを特徴とする脱硝触媒。

(2) 活性金属としてのイリジウムのほかにチタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、アルミニウム、スズ、ニッケル、銅、カルシウム、マグネシウム、ランタン、ストロンチウム及びバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属を担持してなることを特徴とする上記(1)記載の脱硝触媒。

(3) 窒素酸化物を含有する排気ガスを炭化水素の存在下で、上記(1)又は(2)記載の脱硝触媒に接触させることを特徴とする排気ガスの処理方法。である。

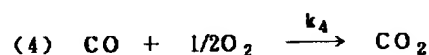
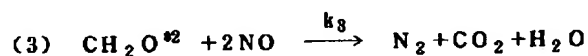
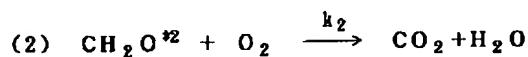
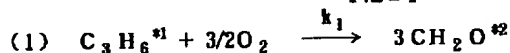
【0005】上記脱硝触媒における担体は単独酸化物である $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、複合酸化物である $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ 、 $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 、固体超強酸である $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  {これらの固体超強酸は $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ に1Nの $\text{H}_2\text{SO}_4$ に約1時間室温で浸漬し、ろ過、乾燥、焼成することによって得られる}及びY型ゼオライト、X型ゼオライト、A型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、シリカライト（ペンタシル型構造を有したゼオライトの1種で $\text{Si}$ 、 $\text{O}$ のみで構成されているもの）に大別できる。

【0006】本発明のイリジウムを担持した触媒において、イリジウムの担持方法としては塩化イリジウムなどの水溶液に上記各種担体を浸漬し、イオン交換法、含浸法などによって担持する方法があげられる。さらにイリジウムと共に担持される他の金属も同様な方法が可能である。

【0007】なお、担持するイリジウム金属は0.002wt%以上で十分に活性が発現するが、0.02wt%以上において特に活性が向上する。さらに、イリジウムと共に担持する他の金属、すなわち、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、アルミ

ニウム、スズ、ニッケル、銅、カルシウム、マグネシウム、ランタン、ストロンチウム及びバリウムは0.001wt%以上で十分に効果が認められる。なお、これら金属の1種以上を担持するには、これら金属の塩化物又は硝酸塩の水溶液に共浸漬法で担持する方法があげられる。

\*



\*1) 炭化水素(HC)の例として $C_3H_6$ を代表として示した。

\*2) 含酸素炭化水素の例として $CH_2O$ を代表として示した。

上記反応式において、(1)はHCの活性化、(2)はHCの燃焼、(3)は脱硝反応、(4)はCOの燃焼を意味している。

【0010】またイリジウムにチタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、アルミニウム、スズ、ニッケル、銅、カルシウム、マグネシウム、ランタン、ストロンチウム及びバリウムよりなる群から少なくとも1種以上の金属を添加共存させても250～600℃の広温度領域で高い脱硝活性を有する。上記触媒は700℃以上の高温リーン又はリッチ雰囲気長時間さらされても上記 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 及び $k_4$ の反応速度定数はほとんど変化せず、耐久性を有する触媒であることを見出ししている。

#### 【0011】

##### 【実施例】

(実施例) 窒素酸化物を含有する排気ガスを炭化水素の存在下で浄化する触媒を下記のように調整した。

(触媒No. 1)  $\gamma$ -アルミナ100部に塩化イリジウム( $IrCl_4$ )水溶液をイリジウムで1部担持できるように担持し、500℃×6時間窒素バージした後、 $Ir/\gamma-Al_2O_3$ 粉末触媒を調製した。この触媒に市販の硝酸アルミニウム水溶液14部と水及び硝酸と共にボールミルにより粉砕混合することによりウォッシュコート用スラリを調製した。断面積1m<sup>2</sup>当り約400の流路を有する1リットルのコーゼライトの一体性担体を上記スラリ中に浸漬した。続いて圧縮空気一体性担体のセル内の過剰液を吹き去り、この一体性担体を乾燥して遊離の水を除去し、700℃で5時間焼成し、一体性担体上に50 $\mu$ mの $Ir/\gamma-Al_2O_3$ をコートした。この触媒No. 1は $Ir/\gamma-Al_2O_3$ /コー※50

\*【0008】

【作用】通常、イリジウムを担持した触媒を用いて、NOx、CO、HCを含有する排気ガスを浄化する浄化反応式は下記のとおりである。

【0009】

【化1】

※ゼライトである。

【0012】(触媒No. 2～22)触媒No. 1の $\gamma-Al_2O_3$ の代わりに $\theta-Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ 、 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 、 $TiO_2 \cdot ZrO_2$ 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 、 $SiO_2 \cdot TiO_2$ 、 $SO_4/ZrO_2$ 、 $SO_4/ZrO_2 \cdot TiO_2$ 、 $SO_4/ZrO_2 \cdot Al_2O_3$ 、 $6Al_2O_3 \cdot BaO$ 、 $11Al_2O_3 \cdot La_2O_3$ 、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、A型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、シリカを担体に用いてイリジウム触媒を作った上で、触媒No. 1と同様にスラリを作り、ウォッシュコート法によりコーゼライト担体に触媒No. 1と同様の方法によりコートし、No. 2～22のハニカム触媒を得た。

【0013】(触媒No. 23～No. 38)触媒No. 1の $\gamma-Al_2O_3$ に担持する活性金属として、塩化イリジウムとさらに塩化チタン、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸クロム、塩化マンガン、塩化第二鉄、塩化コバルト、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化ニッケル、塩化第二銅、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ランタン、塩化ストロンチウム、塩化バリウムの各水溶液を $\gamma-Al_2O_3$ 100部に対して金属にて各1%を担持できるように含浸して触媒1と同様の方法によりハニカム触媒23～38を得た。

【0014】(実験例1)上記方法で調製した触媒No. 1～No. 38の活性評価試験を実施した。触媒入口排気ガス温度は350、450℃とし、下記ガス組成、GHSV: 6万h<sup>-1</sup>の条件で活性評価を実施した。脱硝率を表Aに示す。

(反応ガス組成)

NO	: 400ppm
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	: 1500ppm
CO	: 1000ppm



5

CO<sub>2</sub> : 10%  
H<sub>2</sub> O : 10%  
O<sub>2</sub> : 8%  
N<sub>2</sub> : 残

表1に示すようにイリジウムを担持した触媒を用いることにより高酸素濃度下においても効率的にNO<sub>x</sub>を浄化できることが判明した。

【0015】(実験例2)ハニカム触媒1〜38をリッチ雰囲気(還元雰囲気)で強制劣化試験を実施した。強制劣化試験は下記の通り。

○(ガス組成)

H<sub>2</sub> : 5%、H<sub>2</sub> O : 10%、残 : N<sub>2</sub>

6

GHSV : 5000 h<sup>-1</sup>、温度 : 750℃、ガス供給時間 : 6時間

触媒形状 : 15mm×15mm×60mm (144セル)

上記強制劣化条件にて処理した触媒1〜38を実験例1の活性評価条件において活性評価試験を実施した。反応温度350、450℃における強制劣化試験後の触媒の脱硝率を表Aに併せて示す。表Aに示すように本発明触媒1〜38は高温還元雰囲気においても触媒の活性を高く維持することを確認した。

10

【0016】

【表1】

表 A

ハニカム 触媒番号	触 媒 組 成 ( ) 内は活性金属担持量 : wt %	NOx転化率 (%) (初 期)		NOx転化率 (%) (強制劣化後)	
		350℃	450℃	350℃	450℃
1	Ir(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	36	60	34
2	Ir(1)/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	38	61	34
3	Ir(1)/SiO <sub>2</sub>	58	39	60	33
4	Ir(1)/TiO <sub>2</sub>	60	36	58	35
5	Ir(1)/ZrO <sub>2</sub>	61	41	58	33
6	Ir(1)/MgO	57	38	56	34
7	Ir(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	56	36	55	35
8	Ir(1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・TiO <sub>2</sub>	57	38	56	33
9	Ir(1)/TiO <sub>2</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	58	36	57	37
10	Ir(1)/SiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	38	56	33
11	Ir(1)/SiO <sub>2</sub> ・TiO <sub>2</sub>	60	37	59	33
12	Ir(1)/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	61	39	60	32
13	Ir(1)/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> ・TiO <sub>2</sub>	59	40	58	32
14	Ir(1)/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	40	56	33
15	Ir(1)/GaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・BaO	57	40	56	34
16	Ir(1)/11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	39	55	36
17	Ir(1)/Y型ゼオライト	56	37	55	32
18	Ir(1)/X型ゼオライト	55	38	54	36
19	Ir(1)/A型ゼオライト	60	37	58	37
20	Ir(1)/ZSM-5型ゼオライト	61	40	60	38
21	Ir(1)/モルデナイト	60	38	58	35

【0017】

\*40\*【表2】

表 A (続き)

ハニカム 触媒番号	触 媒 組 成 ( ) 内は活性金属担持量 : w t %	NO <sub>x</sub> 転化率 (%) (初 期)		NO <sub>x</sub> 転化率 (%) (強制劣化後)	
		350℃	450℃	350℃	450℃
22	Ir(1)/シリカライト	58	36	56	34
23	Ir(1)・Ti(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	38	58	36
24	Ir(1)・Zr(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	36	58	38
25	Ir(1)・Cr(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	37	60	36
26	Ir(1)・Mn(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	34	58	32
27	Ir(1)・Fe(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	35	56	32
28	Ir(1)・Co(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	37	55	31
29	Ir(1)・Zn(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	37	56	34
30	Ir(1)・Al(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	34	55	31
31	Ir(1)・Sn(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57	36	55	31
32	Ir(1)・Ni(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	36	58	33
33	Ir(1)・Cu(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	30	58	30
34	Ir(1)・Ca(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	31	56	32
35	Ir(1)・Mg(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	34	54	33
36	Ir(1)・La(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54	36	52	35
37	Ir(1)・Sr(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	38	56	33
38	Ir(1)・Ba(1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	33	55	33

## 【0018】

【発明の効果】本発明によれば、高酸素濃度下において炭化水素を含有する排ガスを浄化する脱硝触媒が提供され、その結果、該触媒に接触させることにより、排ガス\*40

\*中の窒素酸化物を除去することが可能となり、リーンバーンエンジン及びディーゼルエンジンの排ガスを浄化することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B01J 27/053  
38/00

識別記号 庁内整理番号

ZAB A 9342-4G  
8017-4G

FI

技術表示箇所

B01D 53/36

102 H

(72)発明者 芹沢 暁

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工  
業株式会社長崎造船所内

---